



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 37 667 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 37 667.7
㉑ Anmeldetag: 21. 10. 94
㉒ Offenlegungstag: 25. 4. 96

㉓ Int. Cl.⁸:
C 07 C 251/22
C 07 C 249/02
C 07 F 7/18
// C 07 C 211/51, C 07 B
63/04, C 07 C 69/54,
39/06

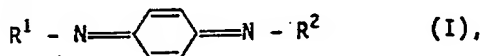
DE 44 37 667 A 1

㉔ Anmelder:
Hüls AG, 45772 Marl, DE

㉕ Erfinder:
Bernhardt, Günther, Dr., 53757 Sankt Augustin, DE;
Steffen, Klaus-Dieter, Dr., 53773 Hennef, DE; Haas,
Margret, 53639 Königswinter, DE; Kragl, Heinz, 53844
Troisdorf, DE

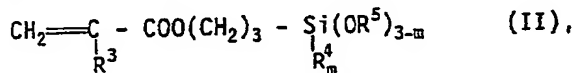
㉖ Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimin, deren Verwendung und Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltende Organosilane, Verfahren zu deren Stabilisierung und deren Herstellung

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I



wobei ein korrespondierendes N,N'-disubstituiertes p-Phenylendiamin in alkalisch/alkoholischer Lösung oxidiert wird sowie deren Verwendung.

Die Erfindung betrifft ferner Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltende Organosilane der allgemeinen Formel II



in der R³ für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R⁴ und R⁵ gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist, die N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine enthalten. Die Verfahren zur Herstellung und zur Stabilisierung von Organosilanen der allgemeinen Formel II werden beschrieben.

DE 44 37 667 A 1

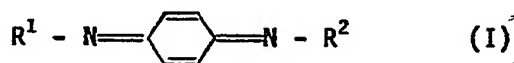
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 96 802 017/278

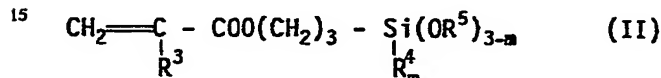
17/29

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimininen der allgemeinen Formel I



- 10 worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten sowie deren Verwendung. Ferner betrifft die Erfindung Methacryloxy- oder Acryloxygruppen enthaltende Organosilane der allgemeinen Formel II



- 20 in der R³ für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R⁴ und R⁵ gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und ein Verfahren zu deren Stabilisierung. Die Organosilane der allgemeinen Formel II werden nachfolgend auch als Acrylsilane bezeichnet.

- 25 N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I sind keine Handelsprodukte, aber dennoch Verbindungen mit interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften.

- Für die bekannten Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimininen, nachfolgend auch kurz Diimine genannt, verwendet man als Ausgangsstoffe die korrespondierenden N,N'-disubstituierten p-Phenylendiamine, die unter Einwirkung von Oxidationsmitteln in die entsprechenden Diimine überführt werden. Nachfolgend werden die N,N'-disubstituierten p-Phenylendiamine auch als Diamine bezeichnet. Die Verfahren zur Herstellung der Diimine liefern nach dem Stand der Technik entweder nur geringe Ausbeuten oder unreine Produkte, oder sie sind unwirtschaftlich, oder man verwendet überaus toxische Verbindungen.

- 30 So ist die Herstellung von N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin aus dem korrespondierenden Diamin durch Oxidation mit Chromsäure in verdünnter essigsaurer Lösung beschrieben (Chem. Ber. 46 (1913), S. 1853). Das gebildete Diimin fällt dabei in amorpher, schwer zu reinigender Form an und muß durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt werden. Als Nebenprodukt entstehen relativ große Mengen einer Chrom-haltigen, wäßrigen, essigsauen Lösung, die nur aufwendig zu entsorgen ist.

- Es ist weiter bekannt, N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin durch Schütteln einer benzolischen Lösung von N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin mit einer wäßrigen Kaliumferricyanid-Lösung herzustellen (F. Feichtmayr und F. Würstlin, Berichte der Bunsengesellschaft, Bd. 67 (1963), S. 435). Da die Reaktionspartner in getrennten Phasen vorliegen, verläuft die Umsetzung sehr langsam und die Ausbeuten sind unbefriedigend.

- 40 Das gleiche Verfahren wird auch für die Herstellung von N-Phenyl-N'-isopropyl-p-chinondiimin und N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-chinondiimin beschrieben (L. Kotulak et al., Collect. Czech. Chem. Commun. 48 (1983) 12, S. 3384—3395).

- Auch die Verwendung von Silberoxid anstelle von Kaliumferricyanid als Oxidationsmittel wurde vorgeschlagen (L. Kotulak et al., Collect. Czech. Chem. Commun. 48 (1983) 12, S. 3384—3395). Silberoxid ist aber eine sehr teure und schlecht zu handhabende Chemikalie.

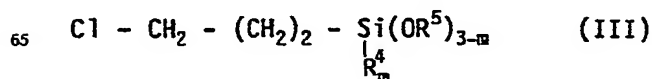
Auch die Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimininen durch Luftoxidation der entsprechenden Diamine ist bekannt.

- 50 So wird N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin in Anwesenheit von hohen Überschüssen an Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) durch Luftsauerstoff in ein Diimin umgewandelt (C. E. Boozer et al., Journ. Amer. Chem. Soc. 77 (1955), S. 3233). Nachteilig sind die Toxizität des eingesetzten AIBN, die Verwendung von Chlorbenzol als Lösemittel sowie die niedrigen Ausbeuten in diesem Verfahren.

- In der US-PS 2 118 826 ist die Oxidation von N,N'-disubstituierten p-Arylendiaminen zu den korrespondierenden p-Chinondiimininen mit Luft in Gegenwart von festen Alkali- oder Erdalkalioxyden, -hydroxiden, -carbonaten oder -amiden beschrieben. Nachteilig sind die Feststoffreaktion, die hohen Reaktionstemperaturen von 130 bis 180°C sowie lange Reaktionszeiten von bis zu 8 Stunden, wobei eine erhebliche Zersetzung der gebildeten Diimine stattfinden kann.

- Durch die zusätzliche Verwendung von Schwermetallsalzen als Katalysatoren können die Reaktionstemperaturen zwar abgesenkt werden, jedoch sind diese Salze nur schwer aus den erhaltenen N,N'-disubstituierten p-Chinondiimininen zu entfernen.

- 60 EP-PS 0 437 653 lehrt die Synthese von Organosilanen der allgemeinen Formel II durch Umsetzung von Alkalisalzen der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit Chlorpropylsilanen der allgemeinen Formel III,



in der R⁴, R⁵ und m die obengenannte Bedeutung haben, in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren des Tetraalkylammoniumtyps, wobei zur Verhinderung unerwünschter Polymerisatbildung, insbesondere der Ausbildung von "Popcorn"-Polymerisat, als Stabilisator N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin in den angeführten Beispielen verwendet wird. Es ist bekannt, daß z. B. Schwermetallsalze die unerwünschte Polymerisation der Acrylsilane auslösen und auch die Siloxanbildung von Alkoxysilanfunktionen beschleunigen können. Die Reindarstellung der Acrylsilane erfolgt durch destillative Maßnahmen.

Die Synthese der Acrylsilane nach dem Verfahren der Phasentransferkatalyse, im folgenden auch als PTC-Verfahren bezeichnet, umfaßt im allgemeinen vier Einzelschritte:

Stufe 1: Herstellung des Alkalimethacrylats oder -acrylats.

Stufe 2: Umsetzung dieser Salze mit Chlorpropylalkoxysilanen in Gegenwart des Phasentransferkatalysators zum Acrylsilan.

Stufe 3: Abtrennen des Begleitproduktes Alkalichlorid.

Stufe 4: Destillative Aufbereitung des Rohproduktes.

Der Zusatz des Stabilisatorsystems erfolgt im allgemeinen nach der ersten Verfahrensstufe, der Zubereitung der Alkaliacrylate.

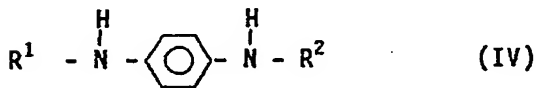
Wenig vorteilhaft im PTC-Verfahren ist, daß der obengenannte Stabilisator in der vierten Stufe, der destillativen Aufbereitung der Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II, wegen seiner Schwerflüchtigkeit nicht in die Dampfphase gelangt. Dies kann insbesondere bei kontinuierlicher Prozeßführung in den Destillationskolonnen oder den Rohrsystemen zur Ausbildung von "Popcorn"-Polymerisat führen, wodurch Betriebsstörungen oder auch Schäden an der Anlage resultieren.

In der DE-PS 38 32 621 werden zur Verbesserung der Stabilisierung von Acrylsilanen, die nach dem Verfahren der Addition von Trialkylsilanen an Allylmethacrylat unter Verwendung von H₂PtCl₆ als Katalysator hergestellt werden, Stabilisatorkombinationen aus N,N'-disubstituierten p-Phenylendiaminen und sterisch gehinderten Phenolen offenbart, wobei die Diamine bei der destillativen Aufarbeitung der Roh-Acrylsilane die Stabilisierung des Sumpfes übernehmen und die flüchtigen Phenole die Stabilisierung der Dampfphase. Die technische Durchführung dieses Verfahrens sieht den Zusatz der Stabilisatoren vor oder nach Abschluß der Syntheseschritte vor. Die erreichbaren Ausbeuten an Acrylsilanen sind jedoch unbefriedigend.

Die Stabilisatorkombination aus N,N'-disubstituierten Diaminen und sterisch gehinderten Phenolen erweist sich zudem bei der Durchführung der Acrylsilan-Synthese nach dem PTC-Verfahren als unwirksam. Dabei wird durch Zusatz der Stabilisatorkombination im Verlaufe oder nach Beendigung der ersten Verfahrensstufe, der verfahrensüblichen Herstellung des Alkalimethacrylats oder -acrylats aus alkoholischer Alkalialkoholat-Lösung und Methacrylsäure oder Acrylsäure, die phenolische Komponente in nicht flüchtiges Alkaliphenolat überführt, und zwar unabhängig davon, ob bei der Salzbereitung die Säure oder das Alkoholat vorgelegt wird. So steht bei der destillativen Aufarbeitung der Roh-Acrylsilane das freie, flüchtige Phenol nicht zur Verfügung, wodurch eine "Popcorn"-Polymerisatbildung in den Kolonnen auftritt und die Produktausbeute sich verschlechtert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches und umweltverträgliches Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimin bereitzustellen — sowie ein Stabilisatorsystem bereitzustellen, das eine Polymerisation der Organosilane der allgemeinen Formel II während des Herstellprozesses, insbesondere auch bei der destillativen Produktaufarbeitung, verhindert.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Bildung eines p-Chinondiimins aus dem korrespondierenden N,N'-disubstituierten Diamin besonders gut in einer alkalisch/alkoholischen Lösung in Gegenwart von geeigneten Oxidationsmitteln stattfindet. Unter einem korrespondierenden Diamin versteht man hier ein N,N'-disubstituiertes p-Phenylendiamin der allgemeinen Formel IV

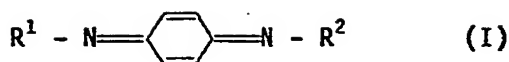


worin R¹ und R² dieselben organischen Restgruppen sind, wie die in den N,N'-disubstituierten p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I. Als geeignetes Oxidationsmittel erwies sich z. B. molekularer Sauerstoff. In saurem oder neutralem Milieu findet dagegen die Oxidation nicht oder nur unzureichend statt. Es wurde weiter gefunden, daß als alkalisch/alkoholisches Milieu bei der Oxidation der Diamine besonders Alkalialkoholat-Lösungen geeignet sind; es können aber auch Alkalihydroxid-Lösungen, geeigneterweise auf Basis von Alkoholen, eingesetzt werden.

Ferner wurde gefunden, daß N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I eine Stabilisierung der Acrylsilane während deren Herstellung, insbesondere bei deren destillativer Aufarbeitung — gleichermaßen im Sumpf als auch in der Dampfphase —, bewirken sowie zu verbesserten Ausbeuten führen.

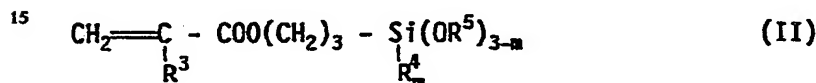
Besonders überraschend war, daß N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine auch während des PTC-Herstellprozesses durch gezielte Oxidation von N,N'-disubstituierten p-Phenylendiaminen der allgemeinen Formel IV erzeugt werden können, ohne den Prozeßablauf und die Synthese der Acrylsilane ansonsten nachteilig zu beeinflussen. So konnte in einfacher und wirtschaftlicher Weise das PTC-Verfahren noch deutlich verbessert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I



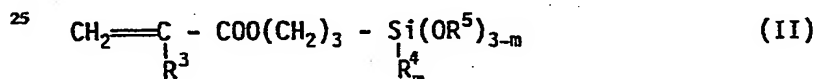
- 5 worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die korrespondierenden N,N'-disubstituierten p-Phenylendiamine in alkalisch/alkoholischer Lösung oxidiert werden.

- 10 Darüber hinaus ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I, worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, zur Stabilisierung von Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II

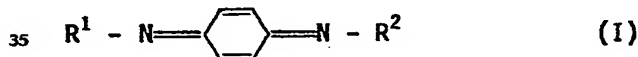


- 20 in der R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltende Organosilane der allgemeinen Formel II

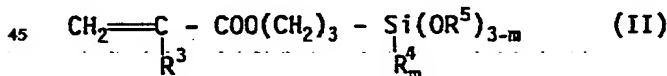


- 30 in der R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist, die eines oder mehrere N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I

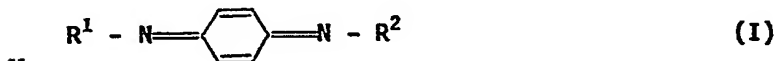


- 40 worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, als Stabilisatoren enthalten.

Des weiteren ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Stabilisierung von Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II

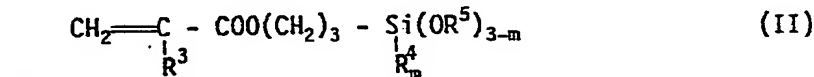


- 50 in der R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Stabilisatoren N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I



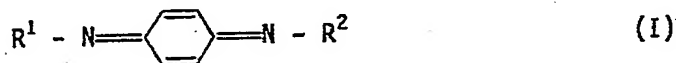
- worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, einsetzt.

- 60 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Phasentransferkatalyse-Verfahren (PTC-Verfahren) zur Herstellung von Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II



- in der R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

die Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II während des PTC-Verfahrens durch N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, stabilisiert werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I können bei der Oxidation der korrespondierenden Diamine als alkalischer Bestandteil der alkalisch/alkoholischen Lösung Alkalialkoholate und/oder Alkalihydroxide eingesetzt werden.

Bevorzugt enthält die alkalisch/alkoholische Lösung 5 bis 15 Gew.-% Alkalialkoholat. Es können aber auch höhere oder niedrigere Alkoholat-Konzentrationen verwendet werden, wobei allerdings bei höheren Konzentrationen als 15 Gew.-% in zunehmendem Maße N,N'-disubstituierte 2,5-Dialkoxy-p-chinondiimine als Nebenprodukte entstehen und bei geringerer Konzentration als 5 Gew.-% die Oxidation zunehmend langsamer verläuft. Bevorzugte Alkalialkoholate sind die Methylate und Ethylate des Natriums und Kaliums.

Als Alkohole können hier z. B. primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen im Kohlenstoffgerüst verwendet werden, bevorzugt sind Methanol und Ethanol.

Für die Oxidation kann das eingesetzte Diamin der allgemeinen Formel IV vollkommen oder auch nur teilweise in der verwendeten Alkoholat-Lösung gelöst vorliegen.

Bevorzugt wird eine schnelle Oxidation, um die Bildung von Nebenprodukten gering zu halten. Die Oxidation wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 10 und 60°C, besonders vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 20 und 40°C, ganz besonders vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 25 und 35°C, durchgeführt.

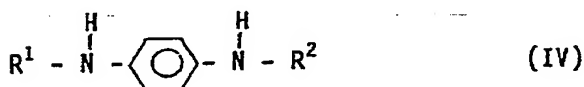
Als Oxidationsmittel kann molekularer Sauerstoff verwendet werden. Bevorzugt wird als Oxidationsmittel Sauerstoff im Gemisch mit Stickstoff verwendet. Dabei wird als Oxidationsmittel ein Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch, vorzugsweise mit einem Gehalt von mehr als 0,1 und weniger als 21 Vol.-% Sauerstoff, besonders vorzugsweise von mehr als 0,1 und weniger als 8,4 Vol.-% Sauerstoff, verwendet. Bevorzugt wird drucklos gearbeitet. Es kann aber auch bei höheren Drücken gearbeitet werden, geeigneterweise bis 5 bar.

Die erfindungsgemäß hergestellten bzw. eingesetzten Diimine können auch in nicht reiner Form vorliegen, dabei kann das Produkt der Oxidationsreaktion ein Gemisch von N,N'-disubstituiertem p-Phenylendiamin und N,N'-disubstituiertem p-Chinondiimin enthalten. Schon bei einem 10%igen Umsatz des Diamins zum Diimin kann die Zugabe zu Organosilanen der allgemeinen Formel II stabilisierend wirken, jedoch sollte der Diamin-Umsatz mehr als 30% betragen.

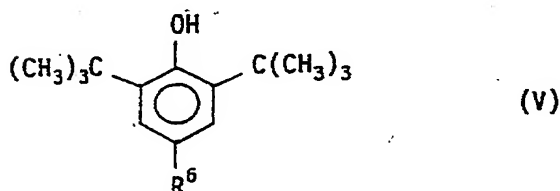
Die erfindungsgemäß hergestellten Diimine können durch gebräuchliche Aufarbeitungsmethoden, wie z. B. destillative Aufarbeitung unter vermindertem Druck, Umkristallisation oder Säulenchromatografie, in reiner Form dargestellt werden. Der Einsatz in analysenreiner Form ist aber keine Vorbedingung für die erfindungsgemäße Verwendung der Diimine.

Für die erfindungsgemäßen Organosilane der allgemeinen Formel II beträgt der Gehalt an p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I vorzugsweise > 0,0005 bis 1,5 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-%, ganz besonders vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

Als zusätzliche Stabilisatoren können die erfindungsgemäßen Organosilane N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV

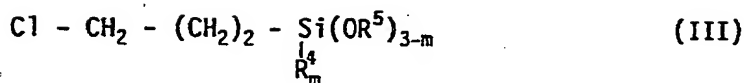


worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, und/oder flüchtige, sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel V



worin R⁶ eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, enthalten.

In dem eingangs dargestellten PTC-Verfahren werden Organosilane der allgemeinen Formel II aus Alkalimethacrylaten oder Alkaliacrylaten und Chlorpropylalkoxysilanen der allgemeinen Formel III



in der R^4 und R^5 für gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen und m für 0 oder 1 oder 2 stehen, erhalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Stabilisierung von Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthalten Organosilane der allgemeinen Formel II können die als Stabilisatoren eingesetzten p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I während des Herstellprozesses der Organosilane der allgemeinen Formel II zugesetzt werden.

Die als Stabilisatoren eingesetzten p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I können aber auch während des Herstellprozesses der Organosilane der allgemeinen Formel II erzeugt werden. Dabei können die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I durch Oxidation der korrespondierenden p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV erzeugt werden. Als Oxidationsmittel wird vorzugsweise Sauerstoff im Gemisch mit Stickstoff verwendet. Die Oxidation wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 10 und 60°C, besonders vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 20 und 40°C, ganz besonders vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 25 und 35°C, durchgeführt.

Die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I können so z. B. durch die Oxidation der korrespondierenden p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV im Reaktionsmilieu der Stufe 1 des PTC-Verfahrens erzeugt werden.

Man kann so verfahren, daß zunächst die vorgelegte Alkalialkoholat-Menge durch Zugabe von Methacrylsäure oder Acrylsäure so weit neutralisiert wird, daß in einer z. B. methanolischen Lösung nach Abzug der resultierenden Salzmenge der Gewichtsanteil des verbleibenden, gelösten Alkalialkoholats zwischen 5 und 15 Gew.-% beträgt.

Nach dem Einbringen eines N,N'-disubstituierten Diamins der allgemeinen Formel IV kann durch die gezielte O_2 -Oxidation der gewünschte Umsatz des Diamins zum Diimin herbeigeführt werden. Der als Oxidationsmittel verwendete molekulare Sauerstoff kann durch ein Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, so weit verdünnt werden, daß mit keiner der im obengenannten System befindlichen Komponenten explosionsfähige Gemische entstehen.

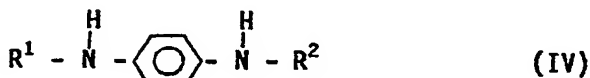
Anschließend kann für eine stöchiometrische Salzbildung weitere Säure hinzugefügt werden. Es kann aber auch ein geringer Alkoholat-Überschuß verbleiben, so daß eine mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 gemischte, homogenisierte alkoholische Salzprobe einen pH-Wert zwischen 8 und 11 erreicht.

In diesem alkalisch/alkoholischen Milieu erwiesen sich die erfindungsgemäß hergestellten Diimine auch über einen längeren Zeitraum als stabil. Nach Durchführung der phasentransferkatalysierten Reaktion in Stufe 2 bzw. nach der Salzabtrennung in Stufe 3 liegt nunmehr das Roh-Organosilan der allgemeinen Formel II vor. Die erfindungsgemäß hier stabilisierten Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II enthalten vorzugsweise > 0,0005 bis 1,5 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-%, ganz besonders vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I.

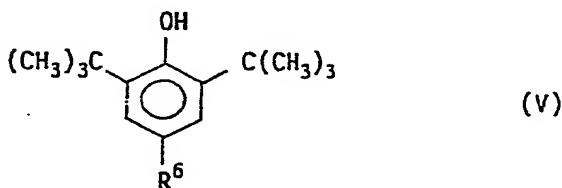
Bevorzugte N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine sind solche, die eine Flüchtigkeit aufweisen, die nicht höher liegt als der Siedepunkt des zu stabilisierenden Acrylsilans. Vorzugsweise liegen die Flüchtigkeiten der Diimine nur unwesentlich unter den Siedepunkten der Acrylsilane.

Wie die Praxis zeigt, können während des PTC-Verfahrens die als Stabilisatoren verwendeten p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I zugesetzt und/oder erzeugt werden.

Man kann aber auch für das erfindungsgemäße Verfahren zur Stabilisierung der Organosilane der allgemeinen Formel II als zusätzliche Stabilisatoren N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, und/oder flüchtige, sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel V



worin R^6 eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, einsetzen. Geeigneterweise weisen die

phenolischen Stabilisatoren vergleichbare Siedepunkte wie die Acrylsilane der allgemeinen Formel II auf.

Die Reindarstellung der Organosilane der allgemeinen Formel II erfolgt üblicherweise durch destillative Maßnahmen. Sie können unter Verwendung von Kurzweg- oder Dünnschichtverdampfern und/oder durch Kolonnendestillation erfolgen.

Die Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II, die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I enthalten, werden zur Abtrennung von Hochsiedern vorzugsweise einer Flash-Destillation unterzogen. Unter Flash-Destillation versteht man eine destillative Vorreinigung, beispielsweise über einen Dünnschichtverdampfer.

Eine bevorzugte Ausführungsform der destillativen Aufbereitung der Rohprodukte der Acrylsilane besteht in der Kombination von Flash-Destillation (Vorstufe) und Kolonnendestillation. In der Vorstufe können Katalysatoren, nicht umgesetzte Diamine, Restsalze und geringe Mengen Polymerisat abgetrennt werden.

Das Flash-Destillat wird mit einer Menge von vorzugsweise > 5 bis 15 000 Gew.-ppm, besonders vorzugsweise 10 bis 3000 Gew.-ppm und ganz besonders vorzugsweise 50 bis 1000 Gew.-ppm, p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I stabilisiert.

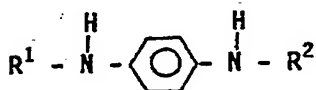
Nachfolgend wird das Flash-Destillat geeigneterweise fraktioniert destilliert.

Vorteil der erfindungsgemäß hergestellten und verwendeten Diimine ist, daß sie eine hohe Flüchtigkeit aufweisen und bei der Destillation der Acrylsilane auch in die Dampfphase gelangen und darüber hinaus dort stabilisierend, d. h. polymerisationsverhindernd, wirken. Die dabei über Kopf der Kolonne destillierten Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilane werden vorzugsweise frei von p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I erhalten.

Den Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II wird vorzugsweise nach der fraktionierten Destillation ein nicht färbendes, sterisch gehindertes Phenol der allgemeinen Formel V zur Nachstabilisierung zugegeben; bevorzugt wird 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol zugegeben. Die destillative Aufarbeitung ist sowohl batchweise als auch kontinuierlich durchführbar.

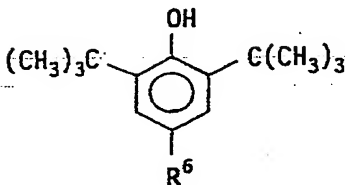
Die Konzentrationsbestimmung der N,N'-disubstituierten Diimine erfolgt geeigneterweise photometrisch.

Im erfindungsgemäßen PTC-Verfahren können die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I und N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV



(IV)

worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, dem Eduktgemisch und/oder dem Reaktionsgemisch und/oder dem Roh-Organosilan der allgemeinen Formel II und/oder dem Flash-Destillat und/oder an einer anderen Stelle der destillativen Aufarbeitung zugegeben werden; darüber hinaus können dem Roh-Organosilan der allgemeinen Formel II und/oder dem Flash-Destillat und/oder an einer anderen Stelle der destillativen Aufarbeitung und/oder dem Reindestillat flüchtige, sterisch gehindert Phenole der allgemeinen Formel V



(V)

worin R⁶ eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, zugegeben werden.

Alle Destillationen werden geeigneterweise unter vermindertem Druck durchgeführt, die bevorzugten Arbeitsdrücke liegen zwischen 0,01 und 50 mbar.

Geeignete N,N'-disubstituierte Diimine sind z. B.:

N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin,
N,N'-Di-(1-methylheptyl)-p-chinondiimin,
N,N'-Di-(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-chinondiimin,
N,N'-Di-(1,4-dimethylpentyl)-p-chinondiimin,
N,N'-Di-sek.-butyl-p-chinondiimin,
N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-chinondiimin,
N-Phenyl-N'-isopropyl-p-chinondiimin.

Geeignete N,N'-disubstituierte Diamine sind z. B.:

N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin,
N,N'-Dinaphthyl-p-phenylendiamin,
N,N'-Di-(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin,

N,N'-Di-(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin,
 N,N'-Di-(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin,
 N,N'-Di-sek.-butyl-p-phenylendiamin,
 N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylendiamin oder
 N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin.

Geeignete, sterisch gehinderte Phenole sind z. B.:

2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,
 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol,
 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimininen ermöglicht es bei der Herstellung von Methacryloxy- oder Acryloxy-enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II, insbesondere im PTC-Verfahren, in einfacher Weise die "Popcorn"-Polymerisation zu verhindern und Acrylsilane von hoher Reinheit und farblosem Aussehen zu erhalten. Vor allem Organosilane der allgemeinen Formel II, die zur Herstellung von Polymerisaten verwendet werden, haben solch hohen Qualitätsanforderungen zu entsprechen.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Maßnahmen besteht darin, daß die Ausbeute an spezifikationsgerechten Acrylsilanen und damit die Wirtschaftlichkeit des PCT-Verfahrens noch weiter verbessert werden konnte.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung von N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin

57 g technisch hergestelltes N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Handelsprodukt Permanax DPPD® der Fa. Akzo) mit einem Schmelzbereich von 134 bis 140°C wurde bei 0,1 mbar unter Stickstoff destilliert. Die bei 196 bis 200°C übergehende Fraktion wurde gesammelt. Ausbeute 44,5 g \approx 78,1% d. Th.; Schmelzpunkt: 135–138°C. 33 g Destillat wurde aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 82,0% d. Th.; Schmelzpunkt: 149–150°C.

In eine Lösung von 22 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin in 51 8%iger Kaliummethylat-/Methanol-Lösung wurde unter Rühren bei einer Temperatur um 30°C ein lebhafter Gasstrom aus O₂ und N₂ (1 : 11) eingeleitet. Nach 3 h betrug die N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin-Ausbeute 78%. Die Ausbeute wurde photometrisch aus der Extinktion beim Absorptionsmaximum von 442 nm ermittelt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Der Schmelzpunkt wurde nach Umkristallisation aus Aceton/Methanol bestimmt: 181–183°C.

Beispiel 2

926,1 g einer 25,4%igen Kaliummethylat-Lösung wurden unter Rühren und Kühlung mit 289,0 g Methacrylsäure versetzt. 4,2 g des nach Beispiel 1 gefertigten N,N'-Diphenyl-p-chinondiimins, 15,2 g Tetrabutylammoniumbromid und 680,3 g 3-Chlorpropyltrimethoxysilan wurden hinzugefügt und über eine kurze Kolonne so lange Methanol abdestilliert – ggf. unter Anlegen von Vakuum – bis bei 115°C eine exotherme Reaktion einsetzte. Nach deren Abklingen wurde noch 2 h bei 120°C weitererhitzt. Aus der abgekühlten Mischung wurde das ausgefallene Kaliumchlorid abfiltriert und dieses mit Methanol ausgewaschen. Das vom Methanol befreite Filtrat wurde bei 0,4 mbar über eine Claisenbrücke abgeflacht: Siedepunkt 88–90°C. Destillatmenge: 766,8 g \approx 92,1% d. Th. Das gelb-orange gefärbte Destillat enthielt nach photometrischer Bestimmung 80 mg N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin/kg.

Durch fraktionierte Destillation über eine mit Raschigringen ausgestatteten Füllkörperkolonne wurden 722,3 g \approx 86,7% d. Th. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan erhalten. Siedepunkt: 81–82°C/0,2 mbar; GC-Reinheit: 99,7%.

Vor Beginn der Reindestillation wurden in die Destillationsvorlage 144 mg 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Handelsprodukt Ionol CP der Fa. Shell) eingebracht. Während der Flash- und Reindestillation wurden in die Kolonnensümpfe geringe Mengen eines O₂/N₂-Gemisches mit einem Verhältnis O₂ : N₂ von 1 : 11,5 eingeperlt.

Nach den Destillationen waren in den benutzten Apparaturen, in den Destillaten und Sümpfen keine Hinweise für "Popcorn"-Polymerisate zu finden.

Beispiel 3

In einem Rührreaktor wurden 13,613 kg einer methanolischen 25,7%igen Kaliummethylat-Lösung unter Kühlung mit 2,868 kg wasserfreier Methacrylsäure versetzt und nach Zugabe von 62,5 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin wurde bei rund 20 bis 30°C so lange ein lebhafter Gasstrom, bestehend aus einem Sauerstoff/Stickstoff-Volumengemisch von 1 : 12 hindurchgeleitet, bis ein photometrisch ermittelbarer Diamin-Umsatz von 55% zum N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin vorlag. Nach Zugabe von weiteren 1,432 kg Methacrylsäure wurde nochmals soviel Kaliummethylat-Lösung hinzugefügt, daß eine entnommene homogenisierte Methanol/Salz-Mischung nach Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 einen pH-Wert von 9,5 aufwies.

Nach Zugabe von 225,8 g Tetrabutylammoniumbromid und 10,0 kg 3-Chlorpropyltrimethoxysilan wurde über

eine kurze Kolonne so lange Methanol abdestilliert, bis bei 118°C eine exotherme Reaktion einsetzte, die durch Kühlung auf einer Temperatur von unter 120°C gehalten wurde. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 2 h bei 120°C erwärmt. Aus der gekühlten Reaktionsmischung wurde das gebildete Kaliumchlorid abgeschleudert und mit Methanol gewaschen. Im Methanol-freien Filtrat wurde photometrisch ein Diimin-Gehalt von 2,8 g/kg ermittelt.

Nach Destillation über einen Kurzwegverdampfer (Typ KD 10 der Firma Leybold-Heraeus) unter einem Sauerstoff/Stickstoff-Strom (Volumenverhältnis 1 : 12) von 1750 ml/h, bei einer Verdampfertemperatur von 94°C und einem Arbeitsdruck von 0,4 mbar, wurde eine Destillationsausbeute von 11,557 kg \pm 93,2% erreicht. Der photometrisch ermittelte Diimin-Gehalt betrug 92 mg/kg Destillat.

Nach Zugabe von 3,467 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol wurde über eine 40 cm lange Kolonne (Füllkörper V₄A-Drahtnetze) unter einem O₂/N₂-Strom (Volumenverhältnis 1 : 11,9) von 150 l/h fraktioniert. Ausbeute: 11,146 kg \pm 90,0% d. Th. 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Siedepunkt: 76–77°C/0,25 mbar. GC-Reinheit: 99,6%.

Weder in den Destillationsrückständen noch im Kurzwegverdampfer oder der Destillationskolonne wurde "Popcorn"-Polymerisat festgestellt.

Beispiel 4

In einem Rührreaktor wurden 9,807 kg einer 25,7%igen, methanolischen Kaliummethylat-Lösung unter Kühlung mit 1,711 kg Acrylsäure versetzt und nach Zugabe von 45 g pulverförmigem N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin für 2 h bei rund 30 bis 40°C ein lebhafter Gasstrom, bestehend aus einem Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch (1 : 11,5), durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach dieser Zeit betrug der photometrisch ermittelte Diamin-Umsatz 63%. Nach Zugabe von weiteren 0,882 kg Acrylsäure und Entnahme einer Probe zeigte diese nach Verdünnung mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 einen pH-Wert von 8,5 an.

Nach Zugabe von 163 g Tetrabutylammoniumbromid und 7,190 kg 3-Chlorpropyltrimethoxysilan wurde so weit Methanol über eine kurze Kolonne abdestilliert, daß bei 115°C eine exotherme Reaktion einsetzte. Nach deren Abklingen wurde 1,5 h bei 120°C weitererhitzt. Nach Abkühlung wurde vom gebildeten Kaliumchlorid abgeschleudert und mit Methanol gewaschen. Im vom Methanol befreiten Filtrat wurde photometrisch ein Diimin-Gehalt von 3,2 g/kg Filtrat bestimmt.

Nach Destillation über einen Kurzwegverdampfer (Typ KD 10 der Firma Leybold-Heraeus) wurden bei einer Verdampfertemperatur von 95°C und einem Arbeitsdruck von 0,4 mbar bei Einleitung eines Sauerstoff/Stickstoff-Gemisches (Volumenverhältnis 1 : 15) von 1050 ml/h eine Destillationsausbeute von 94,3% d. Th. erreicht. Der photometrisch ermittelte Diimin-Gehalt betrug 80 mg/kg Destillat.

Nach Zugabe von 1,9 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol wurde über eine 40 cm hohe Füllkörperkolonne unter o. g. Sauerstoff/Stickstoff-Verhältnis und einer eingeleiteten Gasmenge von 100 ml/h fraktioniert. Reinsausbeute: 7,991 kg \pm 89,5% 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan. Siedepunkt: 63–64°C/0,1–0,15 mbar. GC-Reinheit: 99,3%.

Weder in den Destillationsrückständen noch im Kurzwegverdampfer oder der Destillationskolonne war "Popcorn"-Polymerisat enthalten.

Beispiel 5

In einem Mehrhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Kühler wurden 255 g Allylmethacrylat und 3 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol vorgelegt und unter Durchleiten eines schwachen Sauerstoff/Stickstoff-Gemisches (Volumenverhältnis 1 : 11,9) auf 105°C erhitzt. Aus dem Tropftrichter wurden 240 g Trimethoxysilan zugetropft. Nach einem Viertel, der Hälfte und drei Viertel der Silanzugabe sowie nach Beendigung der Silan-Zugabe wurden jeweils 250 mg einer 10%igen acetonischen Lösung von H₂PtCl₆ hinzugefügt. Während der Reaktion wurde die Temperatur zwischen 100 und 105°C gehalten. Nach 2 Stunden Reaktionsdauer wurde das erhaltene Rohprodukt unter Vakuum abgeflasht.

Nach Zugabe von 4,5 g N-Phenyl-N'-isopropyl-p-chinondiimin wurde der Rückstand unter reduziertem Druck über eine kurze Füllkörperkolonne destilliert, wobei als Hauptfraktion bei 110 bis 112°C (3 mbar) 417,6 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan übergingen, was einer Ausbeute von 85,6%, bezogen auf eingesetztes Allylmethacrylat, entspricht.

In der Kolonne befand sich kein "Popcorn"-Polymerisat, der Destillationsrückstand war dünnflüssig, und das Destillat wies eine Hazenzahl von weniger als 10 auf.

Vergleichsbeispiel A

Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde hier so verfahren, daß anstelle von N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin 4,2 g N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin unter weitgehendem Sauerstoffausschluß verwendet wurde. Das Flash-Destillat war fast farblos und enthielt weniger als 5 mg Diimin pro kg Destillat. Bei der Reindestillation über eine Kolonne ohne Verwendung eines sauerstoffhaltigen Schutzgases trat in erheblicher Menge "Popcorn"-Polymerisatbildung in der Kolonne und im Sumpf auf. Die Ausbeute lag bei 42%.

Vergleichsbeispiel B

Beispiel 2 wurde dahingehend geändert, daß anstelle von N,N'-Diphenyl-p-chinondiimin 4,2 g N,N'-Diphenyl-p-Phenylendiamin und 0,23 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol sofort nach der Ausbildung von Kaliummetha-

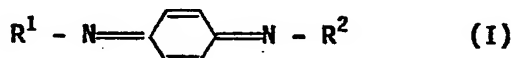
crylat zugesetzt wurden. Die Reaktion wurde unter weitgehendem Sauerstoffausschluß durchgeführt.

Das Flash-Destillat war praktisch farblos und wies weniger als 5 mg Dümin pro kg Destillat auf. Die GC-Analyse ergab keine Hinweis auf 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol im Flash-Destillat.

Bei der Reindestillation über eine Kolonne, ohne Verwendung eines sauerstoffhaltigen Schutzgases, trat in erheblicher Menge "Popcorn"-Polymerisatbildung in der Kolonne und im Sumpf auf. Die Ausbeute lag bei 39%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimininen der allgemeinen Formel I



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die korrespondierenden N,N'-disubstituierten p-Phenylendiamine in alkalisch/alkoholischer Lösung oxidiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel molekularer Sauerstoff verwendet wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Sauerstoff im Gemisch mit Stickstoff verwendet wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel ein Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch mit einem Gehalt von mehr als 0,1 und weniger als 21 Vol.-% Sauerstoff verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel ein Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch mit einem Gehalt von mehr als 0,1 und weniger als 8,4 Vol.-% Sauerstoff verwendet wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalischer Bestandteil der alkalisch/alkoholischen Lösung Alkalialkoholat und/oder Alkalihydroxide eingesetzt werden.

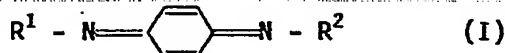
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalisch/alkoholische Lösung 5 bis 15 Gew.-% Alkalialkoholat enthält.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei einer Temperatur zwischen 10 und 60°C durchgeführt wird.

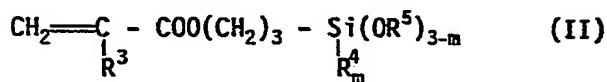
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei einer Temperatur zwischen 20 und 40°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei einer Temperatur zwischen 25 und 35°C durchgeführt wird.

11. Verwendung von N,N'-disubstituierten p-Chinondiimininen der allgemeinen Formel I

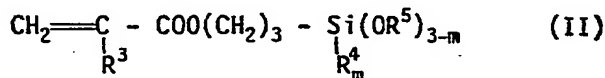


worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, zur Stabilisierung von Methacryloxy- oder Acryloxygruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II



in der R³ für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R⁴ und R⁵ gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist.

12. Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltende Organosilane der allgemeinen Formel II



in der R³ für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R⁴ und R⁵ gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist, die eines oder mehrere N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I



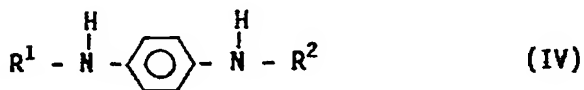
worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, als Stabilisatoren enthalten. 5

13. Organosilane der allgemeinen Formel II nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I > 0,0005 bis 1,5 Gew.-% beträgt.

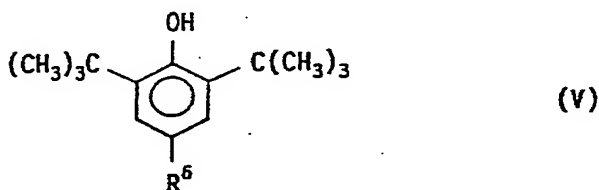
14. Organosilane der allgemeinen Formel II nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I 0,01 bis 1,0 Gew.-% beträgt. 10

15. Organosilane der allgemeinen Formel II nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der an p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I 0,1 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

16. Organosilane der allgemeinen Formel II nach den Ansprüchen 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Stabilisatoren N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV 15

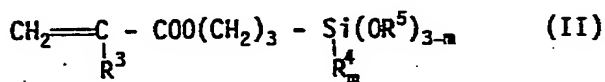


worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, und/oder flüchtige, sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel V 20

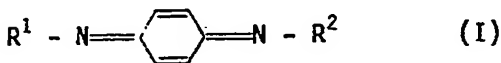


worin R^6 eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, enthalten sind. 30

17. Verfahren zur Stabilisierung von Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II 35



in der R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R^4 und R^5 gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisatoren N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I 40



worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, einsetzt. 55

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die als Stabilisatoren eingesetzten p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I während des Herstellprozesses der Organosilane der allgemeinen Formel II zugesetzt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die als Stabilisatoren eingesetzten p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I während des Herstellprozesses der Organosilane der allgemeinen Formel II erzeugt werden. 60

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I durch Oxidation der korrespondierenden p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV erzeugt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Sauerstoff im Gemisch mit Stickstoff verwendet wird. 65

22. Verfahren nach den Ansprüchen 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei einer Temperatur zwischen 10 und 60°C durchgeführt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei einer Temperatur zwischen

20 und 40°C durchgeführt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei einer Temperatur zwischen 25 und 35°C durchgeführt wird.

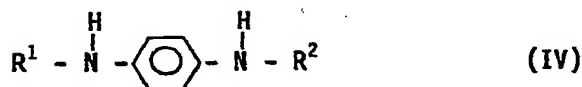
25. Verfahren nach den Ansprüchen 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I durch die Oxidation der korrespondierenden p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV im Reaktionsmilieu der Stufe 1 des PTC-Verfahrens erzeugt werden.

26. Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II > 0,0005 bis 1,5 Gew.-% p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I enthalten.

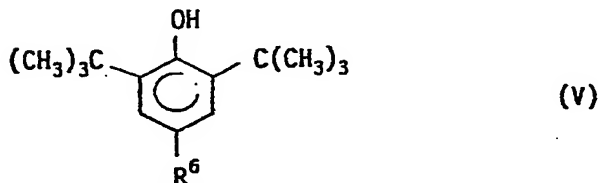
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II 0,01 bis 1,0 Gew.-% p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I enthalten.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II 0,1 bis 0,5 Gew.-% p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I enthalten.

29. Verfahren nach den Ansprüchen 17 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß man als zusätzliche Stabilisatoren N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV

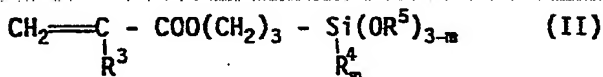


worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, und/oder flüchtige, sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel V

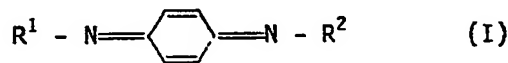


worin R⁶ eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, einsetzt.

30. Phasentransferkatalyse-Verfahren (PTC-Verfahren) zur Herstellung von Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II



in der R³ für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe steht und R⁴ und R⁵ gleiche oder verschiedene Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind und m gleich 0 oder 1 oder 2 ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II während des PTC-Verfahrens durch N,N'-disubstituierte p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, stabilisiert werden.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß während des PTC-Verfahrens die als Stabilisatoren verwendeten p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I zugesetzt und/oder erzeugt werden.

32. Verfahren nach den Ansprüchen 30 und 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Roh-Organosilane der allgemeinen Formel II, die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I enthalten, zur Abtrennung von Hochsiedern einer Flash-Destillation unterzogen werden.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Flash-Destillat mit einer Menge von > 5 bis 15 000 Gew.-ppm p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I stabilisiert wird.

34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß das Flash-Destillat mit einer Menge von 10 bis 3000 Gew.-ppm p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I stabilisiert wird.

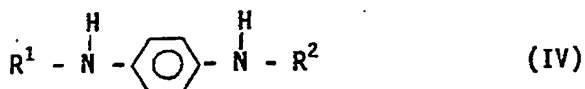
35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Flash-Destillat mit einer Menge von 50 bis 1000 Gew.-ppm p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I stabilisiert wird.

36. Verfahren nach den Ansprüchen 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß das Flash-Destillat fraktioniert

destilliert wird.

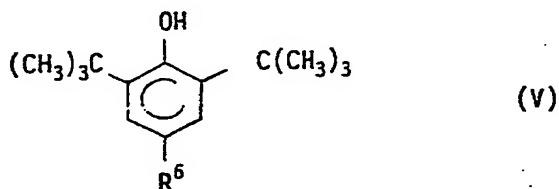
37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die über Kopf der Kolonne destillierten Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilane frei von p-Chinondiimin der allgemeinen Formel I erhalten werden.

38. Verfahren nach den Ansprüchen 30 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die p-Chinondiimine der allgemeinen Formel I und N,N'-disubstituierte p-Phenylendiamine der allgemeinen Formel IV



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sind und eine Phenyl-Gruppe und/oder eine geradkettige und/oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder eine Cyclohexyl-Gruppe bedeuten, dem Eduktgemisch und/oder dem Reaktionsgemisch und/oder dem Roh-Organosilan der allgemeinen Formel II und/oder dem Flash-Destillat und/oder an einer anderen Stelle der destillativen Aufarbeitung zugegeben werden.

39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß dem Roh-Organosilan der allgemeinen Formel II und/oder dem Flash-Destillat und/oder an einer anderen Stelle der destillativen Aufarbeitung und/oder dem Reindestillat flüchtige, sterisch gehinderte Phenole der allgemeinen Formel V



worin R⁶ eine Alkyl- oder Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, zugegeben werden.

40. Verfahren nach den Ansprüchen 30 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß den Methacryloxy- oder Acryloxy-Gruppen enthaltenden Organosilanen der allgemeinen Formel II nach fraktionierter Destillation ein nicht färbendes, sterisch gehindertes Phenol der allgemeinen Formel V zur Nachstabilisierung zugegeben wird.

41. Verfahren nach den Ansprüchen 39 und 40, dadurch gekennzeichnet, daß 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol zugegeben wird.

- Leerseite -